

VERIFICATION OF TRANSLATION


I, Shigeki Nakatsukasa, of 505-14, Ohjima, Kurashiki, Okayama, 710-0047
Japan

declare as follows:

1. That I am well acquainted with both the English and Japanese languages,
and
2. That the attached document is a true and correct translation made by me to
the best of my knowledge and belief of:

Japanese patent publication No. 3-227307 published on October 8, 1991.

March 17, 2006
(Date)


(Signature of Translator)

(12) Published patent application

(11) Publication number: 03-227307

(43) Date of Publication: October 8, 1991

(51) Int. CI. C08F 8/12

(54) Title of the invention: PROCESS FOR PRODUCTION OF POLYMERIC
POLYOLS

(21) Application number: 02-23427

(22) Date of filing: January 31, 1990

(72) Inventor: OMAE, Tadayuki c/o Sumitomo Chem. Co. LTD.,
5-1, Anesakikaigan, Ichihara-shi, Chiba

(72) Inventor: TANAKA, Hisao c/o Sumitomo Chem. Co. LTD.,
5-1, Anesakikaigan, Ichihara-shi, Chiba

(72) Inventor: HARA, Sumio c/o Sumitomo Chem. Co. LTD., 5-1,
Anesakikaigan, Ichihara-shi, Chiba

(72) Inventor: CHIKANARI, Kenzou c/o Sumitomo Chem. Co. LTD.,
5-1, Anesakikaigan, Ichihara-shi, Chiba

(71) Applicant: Sumitomo Chem. Co. LTD. 4-5-33, Kitahama,
Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka

(74) Appointed Agent: Patent Attorney MOROISHI,
Mitsuhiro et al.

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

PROCESS FOR PRODUCTION OF POLYMERIC POLYOLS

2. Claims

1) A process for the production of polymeric polyol, comprising partially or completely saponifying a heterogeneous two-phase mixture of a heated molten liquid containing an ethylene-saturated carboxylic acid vinyl ester copolymer having a number average molecular weight of from 800 to 5000 and having a saturated carboxylic acid vinyl ester content of from 1 to 50% by weight and an aliphatic alcohol, in the presence of an alkali catalyst while removing a by-produced saturated carboxylic acid alkyl ester from the reaction system; then removing the residual aliphatic alcohol from the reaction system; and supplying an alkylene oxide to effect an alkylene oxide-addition reaction after optional supply of the alkali catalyst.

2) The process for the production of polymeric polyol according to claim 1, wherein the saturated carboxylic acid vinyl ester is vinyl acetate.

3) The process for the production of polymeric polyol according to claim 1, wherein the aliphatic alcohol is methyl alcohol.

4) The process for the production of polymeric polyol

according to claim 1, wherein the alkali catalyst comprises sodium hydroxide and/or potassium hydroxide.

5) The process for the production of polymeric polyols according to claim 1, wherein the alkylene oxide is ethylene oxide.

6) The process for the production of polymeric polyol according to claim 2, wherein the ethylene-vinyl acetate copolymer has a number average molecular weight of from 1000 to 4000 and a vinyl acetate content of from 10 to 40% by weight.

3. Detailed Description of the Invention

Field of Industrial Application

The present invention relates to a process for the production of polymeric polyol in which the polymeric polyol is prepared through a step of saponification of a low molecular weight ethylene-saturated carboxylic acid vinyl ester copolymer and a step of alkylene oxide-addition. More specifically, the invention relates to a process for producing polymeric polyols which are useful as: starting materials in the production of synthetic resins, for instance, as polyol components of saturated polyesters, polyurethanes and the like; and as additives, including bloom inhibitors of agents for synthetic rubbers such as SBR, NBR, CR, EPDM, etc.; antistatic agents, antifogging agents, lubricants and workability improvers, for synthetic resins such as polyethylene, polypropylene and the like; and

also as polymeric solid electrolytes, surfactants, wax modifiers, binders for inorganic materials, and the like.

Prior Art

Saponification products of ethylene-saturated carboxylic acid vinyl ester copolymers are known. Polymeric polyols resulting from alkylene oxide-addition to such saponification products are also known.

For instance, JP 52-17558 B discloses a process for the saponification of ethylene-saturated carboxylic acid vinyl ester copolymers, wherein a low molecular weight ethylene-vinyl ester copolymer having a molecular weight of from 800 to 4000 is dissolved in a solvent such as xylene, and the resulting solution is saponified with the aid of methanol and a catalyst by use of an autoclave or tower type reactor to form glossy wax.

U.S. Pat. No. 2,434,179 discloses a process for producing polymeric polyol by adding an alkylene oxide to a saponification product of an ethylene-saturated carboxylic acid vinyl ester copolymer, wherein an alkylene oxide compound such as ethylene oxide is added to a saponification product of an ethylene-vinyl acetate copolymer having an ethylene/vinyl acetate molar ratio of from 1/25 to 8/1.

Problems to be Solved by the Invention

However, the known methods mentioned described above

comprise independently effecting the saponification and the alkylene oxide-addition. So, these methods are extremely less efficient and disadvantageous in cost for the production of polymeric polyols by saponification of a starting ethylene-saturated carboxylic acid vinyl ester copolymer followed by addition of alkylene oxide. Further, the known processes require use of a large amount of alkali catalysts, so that the resultant polymeric polyols have an undesirably high alkali residue content. Such polyols are not suitable for use in certain fields.

The process for saponification of ethylene-saturated carboxylic acid vinyl ester copolymers disclosed in JP 52-17558 B is a method in which the saponification reaction is carried out in a solution of the reactant in an organic solvent such as xylene having a concentration of up to 60% by weight. So, in this process, it is a serious problem to recovery the solvent used.

Use of alkali catalysts is effective in each of the saponification and the alkylene oxide-addition. However, if one kind of alkali catalyst is used in both the saponification and the alkylene oxide-addition, the reaction rate of one of these two reactions will be undesirably low. To eliminate this drawback, it is necessary to use such a catalyst in a large amount.

As a result, much alkali salt will remain in the resulting polymeric polyol, and removal of the remaining alkali salt is

a very difficult problem.

In light of the above-mentioned problems, the present invention intends to produce a polymeric polyol containing alkali, if any, in a small amount by use of a very simple process including saponification of an ethylene-saturated carboxylic acid vinyl ester copolymer followed by alkylene oxide-addition.

Means for Solving the Problems

In order to solve the above-mentioned problems, the inventors have made many studies and hence completed the invention. According to the invention, the saponification step and the alkylene oxide-addition step are consecutively carried out under such a condition that ethylene-saturated carboxylic acid vinyl ester copolymers are handled as a heated molten liquid, and therefore the invention offers a simplified process. Further, the invention reduces the overall amount of catalysts used, by use of different catalysts for the saponification step and the alkylene oxide-addition step, and thereby reduces alkali remaining in a resulting polymeric polyol.

That is, the present invention provides a process for the production of polymeric polyol, comprising partially or completely saponifying a heterogeneous two-phase mixture of a heated molten liquid containing an ethylene-saturated carboxylic acid vinyl ester copolymer having a number average molecular weight of from 800 to 5000 and having a saturated

carboxylic acid vinyl ester content of from 1 to 50% by weight and an aliphatic alcohol, in the presence of an alkali catalyst while removing a by-produced saturated carboxylic acid alkyl ester from the reaction system; then removing the residual aliphatic alcohol from the reaction system; and supplying an alkylene oxide to effect an alkylene oxide-addition reaction after optional supply of the alkali catalyst. Further, it also relates to a process for the production of polymeric polyol, wherein the saturated carboxylic acid vinyl ester is vinyl acetate; or wherein the aliphatic alcohol is methyl alcohol; or wherein the alkali catalyst comprises a sodium hydroxide and/or potassium hydroxide catalyst; or wherein the alkylene oxide is ethylene oxide; or wherein the ethylene-vinyl acetate copolymer has a number average molecular weight of from 1000 to 4000 and a vinyl acetate content of from 10 to 40% by weight.

The present invention will be described below.

The ethylene-saturated carboxylic acid vinyl ester copolymer having a number average molecular weight of from 800 to 5000 and having a saturated carboxylic acid vinyl ester content of from 1 to 50% by weight for use in the present invention is prepared by a known manner, for instance, by a solution or gaseous phase radical polymerization method as disclosed in JP 43-16775 B, JP 60-33154 B, etc. Preferred are ethylene-vinyl acetate copolymers having a number average molecular weight of from 1000 to 4000 and having a vinyl acetate content of from 10 to 40%

by weight, because they are easily available in markets, and their use results in the production of polymeric polyols having good properties.

Examples of aliphatic alcohols for use in the present invention include methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol and butyl alcohol. Methyl alcohol is especially preferred in view of the reaction rate of the saponification and of the vapor recovery efficiency after the reaction.

Examples of alkylene oxides employed in the invention include ethylene oxide and propylene oxide. Ethylene oxide is particularly preferred from the viewpoint of the properties of resulting polymeric polyols.

It is well known that an alkali catalyst is effective in a process in which an ethylene-saturated carboxylic acid vinyl ester copolymer is saponified and then an alkylene oxide is added and the catalyst is typified by hydroxides and alcoholates of alkali metals. As a result of various studies about alkali catalysts, it has been found that use of sodium hydroxide in the saponification step and use of potassium hydroxide in the alkylene oxide-addition step are particularly preferred for the reason that they will greatly reduce the alkali residue content in polymeric polyols as final products.

The saponification reaction in the present invention may be carried out either batch-wise or continuously. The reaction may be effected by heating a mixture of an ethylene-saturated

carboxylic acid vinyl ester copolymer, an aliphatic alcohol and an alkali catalyst.

In the saponification reaction, a saponification product is produced with byproduction of a saturated carboxylic acid alkyl ester. Unless this is removed from the reaction system, there may be a decrease in catalyst efficiency. Particularly, the conversion of an alkali catalyst into its salt will decrease the catalyst efficiency. It is therefore effective to remove the ester from the reaction system with the aliphatic alcohol under conditions suitable for the evaporation of the aliphatic alcohol.

After the completion of the saponification reactions, the temperature is increased in order to completely remove the aliphatic alcohol and the byproduced saturated carboxylic acid alkyl ester from the reaction system. In this manner, it is possible to completely remove an aliphatic alcohol which would be harmful in the next alkylene oxide-addition step.

To the thus obtained ethylene-saturated carboxylic acid vinyl ester copolymer, a further amount of alkali catalyst is optionally added. Furthermore, an alkylene oxide is supplied at a high temperature to produce polymeric polyol.

Although there is no specific limitation on the degree of saponification of the ethylene-saturated carboxylic acid vinyl ester copolymer, it is desirable that the degree of saponification be in the range of from 50 to 100% in order to

obtain properties as polymeric polyol, which is the final product.

Further, there are no limitations on the amount of alkylene oxide supplied. It is desirable to use from 20 to 1000 parts by weight of alkylene oxide per 100 parts by weight of the saponification product of ethylene-saturated carboxylic acid vinyl ester copolymer in order to obtain properties as polymeric polyol, which is the final product.

It is economical to carry out both the saponification reaction and the alkylene oxide-addition reaction in the same reactor. In other words, taking out the saponification reaction product from the reactor will result in a considerable decrease in workability and efficiency.

The saponification reaction may be effected by carrying out a mixing operation for several hours at the boiling point of the aliphatic alcohol under atmospheric pressure. The alkylene oxide-addition reaction may be effected by carrying out a mixing operation at a temperature of from 100 to 200°C under a pressure of several atms for several hours.

In the saponification step of the present process, it is desirable to use an aliphatic alcohol and an alkali catalyst in amounts as small as possible, in view of economy and of a possible reduction of alkali residue content. However, if the amount used is excessively small, the reaction rate will be undesirably low, and a satisfactory saponification will not be

accomplished. It therefore is desirable to use 20 to 1000 parts by weight, preferably 100 to 500 parts by weight of aliphatic alcohol, and 0.01 to 2 parts by weight, preferably 0.1 to 1 part by weight of alkali catalyst per 100 parts by weight of ethylene-saturated carboxylic acid vinyl ester copolymer.

In the saponification, the alkali catalyst may be supplied in one time or in several portions.

In the alkylene oxide-addition step, it is advantageous that the amount of the alkali catalyst added be as small as possible because it is economical and it is possible to reduce the alkali residue content. However, if the amount of the alkali catalyst is too small, the reaction rate will be undesirably low and addition will fail to occur satisfactorily. It is desirable to use 0.01 to 2% by weight, preferably 0.1 to 1% by weight of alkali catalyst per 100 parts by weight of the saponification product of an ethylene-saturated carboxylic acid vinyl ester copolymer. The alkali catalyst may be supplied in one time or in several portions.

According to the invention as mentioned above, a molten polymer is efficiently saponified in the presence of an alcohol and an alkali catalyst without using any organic solvents while removing a byproduct and excessive alcohol. Then the resulting saponification product is subjected to alkylene oxide-addition without taking out the saponification product from the reactor. After optionally supplying a further amount of alkali catalyst,

the alkylene oxide-addition reaction is effected, whereby polymeric polyol having reduced alkali residue content can be produced extremely efficiently and economically.

In the thus obtained polymeric polyol, the vinyl ester of the saturated carboxylic acid will change into a vinyl alcohol structure partially or completely depending on the degree of saponification in the stage of the saponification of the ethylene-saturated carboxylic acid vinyl ester copolymer. The completely saponified product will have a structure as an ethylene-vinyl alcohol copolymer.

The product of the alkylene oxide-addition as the second step has a structure where alkylene oxide components have been inserted in vinyl alcohol moieties. Depending on the amount of alkylene oxide used, the addition products will have a structure where there are chains consisting of several or several tens alkylene oxide segments, and there are hydroxyl groups at the terminals of molecules. Therefore, the resulting polymeric polyol can be used, for instance, as starting materials in the production of polycondensed resins and also as various additives, aids for modifications and binders.

EXAMPLES

Concrete examples and also a reference example and application examples of the present invention will be shown below. However, it should be noted that the scope of the invention is

not restricted to the Examples.

REFERENCE EXAMPLE

<Production of ethylene-vinyl acetate copolymer>

In a high pressure reactor, ethylene was copolymerized with vinyl acetate in the presence of tert-butylperoxy-2-ethyl hexanoate as a polymerization initiator and also in the presence of propane as a molecular weight regulator under a pressure of 1400 kg/cm² at a temperature of 190°C to produce an ethylene-vinyl acetate copolymer (hereinafter referred to as "EVA") having a vinyl acetate content of 31% by weight, a number average molecular weight of 1800, and a softening point of 30°C.

EXAMPLE-1

A stainless autoclave having a capacity of 1 liter and equipped with a stirrer, a distillation drain line and a feed line was charged with 100 g of the EVA obtained by the Reference Example, 200 g of methyl alcohol and 0.6 g of sodium hydroxide. The autoclave was heated to 65°C under stirring while keeping the distillation drain line open, to effect the reaction for 2 hours. Thereafter, the temperature was raised to 140°C over 1 hour to remove all of volatile matters from the reaction system. The resultant saponification product was waxy and had a melting point of 85°C. The degree of saponification was 92%.

Subsequently, 0.17 g of potassium hydroxide was added and

the temperature was raised to 180°C. Then, ethylene oxide was added until the pressure reached 2 kg/cm². A pressure drop caused by the ethylene oxide-addition reaction was checked and thereafter a further amount of ethylene oxide was supplied intermittently so as to maintain a pressure of 2 kg/cm². Thus, 170 g in total of ethylene oxide was supplied over 1 hour. When the pressure had decreased to 0.5 kg/cm², the temperature was decreased to 100°C, and the product was recovered. As the result, 250 g of polymeric polyol was produced, which had a melting point of 52°C and a hydroxyl value of 102 mgKOH/g.

An analysis of the alkali metal content revealed that the amounts of sodium and potassium were 1200 ppm and 300 ppm, respectively.

EXAMPLE-2

A stainless autoclave having a capacity of 700 liters and equipped with a stirrer, a distillation drain line and a feed line was charged with 160 kg of the EVA obtained by the Reference Example, 320 kg of methyl alcohol and 0.96 kg of sodium hydroxide. The autoclave was heated to 65°C under stirring while keeping the distillation drain line open, to effect the reaction for 2 hours. Thereafter, the temperature of the reaction mixture was raised to 142°C over 1 hour to remove all of volatile matters from the reaction system. The resulting saponification product was waxy and had a melting point of 83°C. The degree of

saponification was 90%.

Subsequently, 0.27 kg of potassium hydroxide was added and the temperature was raised to 180°C. Then, ethylene oxide was added until the pressure reached 2 kg/cm². A pressure drop caused by the ethylene oxide-addition reaction was checked and thereafter a further amount of ethylene oxide was supplied intermittently so as to maintain a pressure of 2 kg/cm². Thus, 272 kg in total of ethylene oxide was supplied over 1 hour. When the pressure had decreased to 0.4 kg/cm², the temperature was decreased to 100°C, and the product was recovered. As the result, 408 kg of polymeric polyol was produced, which had a melting point of 51°C and a hydroxyl value of 110 mgKOH/g.

An analysis of the alkali metal content revealed that the amounts of sodium and potassium were 1200 ppm and 300 ppm, respectively.

EXAMPLE-3

An autoclave shown in Example 1 which had a capacity of 1 liter was charged with 100 g of EVA, 100 g of methyl alcohol and 0.3 g of sodium hydroxide. The autoclave was heated to 65°C and stirred for 2 hour while the distillation drain line was kept open and 100 g of methyl alcohol containing 0.3 g of sodium hydroxide dissolved therein was supplied through the feed line over 2 hours. Thereafter, the temperature was raised to 140°C over 1 hour to remove all of volatile matters from the reaction

system. A saponification product having a melting point of 87°C was obtained. The degree of saponification was 94%.

Subsequently, 0.17 g of potassium hydroxide was added and the temperature was raised to 180°C. Then, ethylene oxide was added until the pressure reached 2 kg/cm². A pressure drop caused by the ethylene oxide-addition reaction was checked and thereafter a further amount of ethylene oxide was supplied intermittently so as to maintain a pressure of 2 kg/cm². Thus, 170 g in total of ethylene oxide was supplied over 1 hour. When the pressure had decreased to 0.5 kg/cm², the temperature was decreased to 100°C, and the product was recovered. As the result, 251 g of polymeric polyol was produced, which had a melting point of 50°C and a hydroxyl value of 105 mgKOH/g.

An analysis of the alkali metal content revealed that the amounts of sodium and potassium were 1200 ppm and 300 ppm, respectively.

EXAMPLE-4

A 700-L autoclave shown in Example 2 was charged with 100 kg of the EVA obtained by the Reference Example, 320 kg of methyl alcohol and 1.96 kg of potassium hydroxide, and a reaction was carried out in a manner similar to that of Example 2.

The resulting saponification product was waxy. It had a melting point of 80°C and a degree of saponification of 88%.

After that, no alkali was supplied and ethylene oxide was

supplied intermittently so that the pressure reached 2 kg/cm² in a manner similar to Example 2. Namely, ethylene oxide was supplied in a total amount of 170 kg over 2 hours to effect a reaction. As the result, 253 kg of polymeric polyol having a melting point of 38°C and a hydroxyl value of 102 mg KOH/g was produced. The amount of potassium was analyzed to be 4000 ppm.

Although a large amount of potassium hydroxide was used, not so high reactivity was shown and the ethylene oxide addition needed a long time. In addition, the amount of remaining potassium increased.

EXAMPLE-5

In a manner similar to Example 1, a 1-liter autoclave was charged with 100 g of the EVA obtained by the Reference Example, 200 g of methyl alcohol and 0.6 g of sodium hydroxide. A saponification product having a melting point of 85°C and a degree of saponification of 92% was obtained.

Then, ethylene oxide was supplied at 180°C to effect an ethylene oxide-addition reaction. Only 48 g of ethylene oxide was introduced even after a lapse of 3 hours.

EXAMPLE-6

In a manner similar to Example 1, a 1-liter autoclave was charged with 100 g of the EVA obtained by the Reference Example, 200 g of methyl alcohol and 0.6 g of sodium hydroxide. A

saponification product having a melting point of 85°C and a degree of saponification of 92% was obtained.

Then, 0.3 g of sodium hydroxide was added and ethylene oxide was supplied to effect an addition reaction. However, only 64 g of ethylene oxide was introduced even after a lapse of 3 hours.

The product was taken out and, as the result, 143 g of polymeric polyol was obtained, which contained 3500 ppm of sodium.

APPLICATION EXAMPLES

<Antistatic Property of Polyethylene Sheet>

100 parts by weight of ethylene-vinyl acetate copolymer resin (Evatate H 2020, manufactured by Sumitomo Chemical) was admixed with 2 parts by weight of polymeric polyol prepared in Example 2, followed by kneading and hot compression molding to form a sheet having a thickness of 0.5 mm. Furthermore, another sheet was prepared without using the polymeric polyol.

These sheets were stored at a temperature of 23°C and at a humidity of 50% for 30 hours, and then were measured for their surface resistivity by means of a high resistance measurement apparatus. The sheet without the polymeric polyol had a resistance of at least 10^{16} ohms, whereas the sheet including the polymeric polyol had a resistance of 10^{12} ohms. Thus, it was observed that the polymeric polyol had an antistatic effect.

<Bloom-inhibiting Treatment of Rubber>

100 parts by weight of ethylene-propylene-diene rubber (Esprene 524, manufactured by Sumitomo Chemical) was kneaded together with 100 parts by weight of carbon black, 30 parts by weight of process oil, 5 parts by weight of zinc oxide, 1 part by weight of stearic acid and 3 parts by weight of lubricant. Then, Soxinol BZ, TT, TRA and DM were added in the amounts of 2 parts, 0.5 part, 0.5 part and 1.0 part by weight, respectively. Furthermore, 2 parts by weight of the polymeric polyol prepared in Example 2 was added, and 1 part by weight of sulfur was further added. The resultant mixture was subjected to vulcanization in a conventional manner to produce a sheet having a thickness of 2 mm. Furthermore, another sheet was prepared without using the polymeric polyol.

These sheets, which initially had a similar luster, were stored at room temperature for 1 week, and then the luster of sheets was observed. It was found that the sheet including the polymeric polyol still held the initial luster, whereas the sheet without the polymeric polyol virtually lost the initial luster.

Effect of the Invention

As explained above, the invention provides a process for the production of polymeric polyol, comprising: partially or completely saponifying a heterogeneous two-phase mixture of a

heated molten liquid containing an ethylene-saturated carboxylic acid vinyl ester copolymer having a number average molecular weight of from 800 to 5000 and having a saturated carboxylic acid vinyl ester content of from 1 to 50% by weight and an aliphatic alcohol, in the presence of an alkali catalyst while removing a by-produced saturated carboxylic acid alkyl ester from the reaction system; then removing the residual aliphatic alcohol from the reaction system; and supplying an alkylene oxide to effect an alkylene oxide-addition reaction after optional supply of the alkali catalyst. According to the invention, the saponification step and the alkylene oxide-addition step are consecutively carried out. The saponification step is performed in a heterogeneous two-phase system containing a heated molten liquid and an aliphatic alcohol, while removing saturated carboxylic acid alkyl ester byproducts from the reaction system. Alkali catalysts are used under optimized conditions in the saponification step and the alkylene oxide-addition step so as to enhance the reactivity, whereby polymeric polyols having a reduced alkali residue content can be produced. The polymeric polyols according to the invention are suitable for use as starting materials in the production of synthetic resins, and also as bloom inhibitors, antistatic agents, antifogging agents, lubricants, workability improvers, high molecular weight solid electrolytes, surfactants, wax modifiers, binders for inorganic materials, etc. Thus, the

process is highly valuable in the industrial fields.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-227307

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 F 8/12

識別記号

MFR

庁内整理番号

8016-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)10月8日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ポリマーポリオール製の法

⑯ 特 願 平2-23427

⑰ 出 願 平2(1990)1月31日

⑱ 発 明 者	大 前	忠 行	千葉県市原市姉崎海岸5-1	住友化学工業株式会社内
⑱ 発 明 者	田 中	久 雄	千葉県市原市姉崎海岸5-1	住友化学工業株式会社内
⑱ 発 明 者	原	寿 三 男	千葉県市原市姉崎海岸5-1	住友化学工業株式会社内
⑱ 発 明 者	近 成	謙 三	千葉県市原市姉崎海岸5-1	住友化学工業株式会社内
⑲ 出 願 人	住友化学工業株式会社			大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
⑳ 代 理 人	弁理士 諸石 光 熙			外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ポリマーポリオール製の法

2. 特許請求の範囲

- 1) 数平均分子量800～5000、飽和カルボン酸のビニルエステル含有量1～50重量%である、エチレンと飽和カルボン酸のビニルエステル共重合体の加熱溶解液体と脂肪族アルコールとの2相不均一系混合物をアルカリ触媒の存在下で、副生する飽和カルボン酸のアルキルエステルを反応系外に除去しながら部分的もしくは完全にけん化した後、残存する脂肪族アルコールを反応系外に除去し、続いて必要によりアルカリ触媒を追加添加してからアルキレンオキサイドを供給付加することによるポリマーポリオール製の法。
- 2) 飽和カルボン酸のビニルエステルが酢酸ビニルである特許請求の範囲第1項記載のポリマーポリオール製の法。
- 3) 脂肪族アルコールがメチルアルコールであ

る特許請求の範囲第1項記載のポリマーポリオール製の法。

- 4) アルカリ触媒が水酸化ナトリウムおよび／または水酸化カリウムである特許請求の範囲第1項記載のポリマーポリオール製の法。
- 5) アルキレンオキサイドがエチレンオキサイドである特許請求の範囲第1項記載のポリマーポリオール製の法。
- 6) エチレン-酢酸ビニル共重合体が、数平均分子量1000～4000、酢酸ビニル含有量10～40重量%である特許請求の範囲第2項記載のポリマーポリオール製の法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、低分子量エチレン-飽和カルボン酸のビニルエステル共重合体のけん化、アルキレンオキサイド付加工程を経て合成されるポリマーポリオール製の法に関するものであり、具体的には合成樹脂原料たとえば飽和ポリエステル、不飽和ポリエステル、ポリウレタンなどのポリオー

ル成分、合成ゴムたとえばSBR、NBR、CR、EPDMなどに添加される薬剤のブルーム防止剤、合成樹脂たとえばポリエチレン、ポリプロピレン等への帯電防止剤、無滴剤、滑剤、加工性向上剤、あるいは高分子固体電解質、界面活性剤、ワックス改質剤、無機物質結合剤などとして有用なポリマーポリオール製の製法に関するものである。

従来の技術

エチレン-飽和カルボン酸のビニルエステル共重合体のけん化物およびそのけん化物にアルキレンオキサイドを付加したポリマーポリオールはそれぞれ公知である。

例えば、エチレン-飽和カルボン酸のビニルエステル共重合体をけん化する方法として、特公昭52-17558号公報に記載されているように、分子量800~4000の低分子量エチレン-ビニルエステル共重合体をキシレンのごとき溶剤に溶かし、オートクレーブ中であるいは塔型反応器を利用してメタノール及び触媒を供給することによりけん化して光沢性を有するワックスを製造す

った。

例えば、特公昭52-17558号公報に記載されているエチレン-飽和カルボン酸のビニルエステル共重合体のけん化方法は、キシレンの如き有機溶剤の溶液として60wt%以下の濃度で反応を行うものであり、使用した溶剤の回収は大きな課題である。

またけん化、アルキレンオキサイド付加にいずれもアルカリ触媒の使用が有効であるが、1種類のアルカリ触媒を用いようとするとけん化、アルキレンオキサイド付加いずれかの反応速度が遅くなるため多量の触媒添加が必要となる。

その結果得られたポリマーポリオール中にアルカリ塩が多量残存し、これを除去することは極めて困難な問題であった。

このような点に鑑み本発明は、エチレンと飽和カルボン酸のビニルエステル共重合体をけん化し、続いてアルキレンオキサイドを付加するにあたり、極めて簡素なプロセスで、しかも残存アルカリ量が少ないポリマーポリオールを製造しようとする

ものがある。

またエチレン-飽和カルボン酸のビニルエステル共重合体けん化物にアルキレンオキサイドを付加してポリマーポリオールを得る方法として、米国特許第2,434,179号に記載されているようにエチレン/酢酸ビニルモル比=1/2.5~8/1のエチレン-酢酸ビニル共重合体のけん化物にエチレンオキサイドのごときアルキレンオキサイド化合物を付加するものである。

発明が解決しようとする課題

しかしながら上記にて示された方法は、けん化、アルキレンオキサイド付加をそれぞれ独立して製造しようとするものであり、出発原料であるエチレン-飽和カルボン酸のビニルエステル共重合体をけん化し、引き続いてアルキレンオキサイドを付加してポリマーポリオールを得るには、極めて効率が悪くコスト的に不利であるばかりでなく、多量のアルカリ触媒を必要とするために最終製品としてのポリマーポリオールのアルカリ残存量が多く、種々の用途に応用する上で不都合な点があ

ものである。

問題点を解決するための手法

本発明者らはかかる問題点を解決するために鋭意検討した結果本発明に到達したものであり、エチレン-飽和カルボン酸のビニルエステル共重合体を加熱溶融の流動性液体として取り扱いながら、けん化工程、アルキレンオキサイド付加工程を連続的に行うことによるプロセスの簡素化およびけん化工程とアルキレンオキサイド付加工程におけるアルカリ触媒を使い分けた全触媒使用量削減による、生成ポリマーポリオール中に残存するアルカリ量の低減を果たすものである。

すなわち本発明は数平均分子量800~5000、飽和カルボン酸のビニルエステル含有量1~50重量%である、エチレン-飽和カルボン酸のビニルエステル共重合体の加熱溶融液体と脂肪族アルコールとの2相不均一系混合物を、アルカリ触媒の存在下で副生する飽和カルボン酸のアルキルエステルを反応系外に除去しながら部分的もしくは完全にけん化した後、残存する脂肪族アルコ

ールを反応系外に除去し、続いて必要によりアルカリ触媒を追加添加してからアルキレンオキサイドを供給付加することによるポリマーポリオール製の製法であり、また飽和カルボン酸のビニルエステルが酢酸ビニルであり、また脂肪族アルコールがメチルアルコールであり、またアルカリ触媒が水酸化ナトリウムおよび／または水酸化カリウム触媒でありまたアルキレンオキサイドがエチレンオキサイドであり、さらにはエチレン酢酸ビニル共重合体が、数平均分子量1000～4000、酢酸ビニル含有量10～40重量%であるポリマーポリオールの製法に関するものである。

以下具体的に本発明について説明する。

本発明に用いる数平均分子量800～5000、飽和カルボン酸のビニルエステル含有量1～50重量%である、エチレンと飽和カルボン酸のビニルエステル共重合体は公知の方法で製造され、たとえば特公昭43-16755号公報、特公昭60-33154号公報などに記載のとうり、溶液系あるいは気相系ラジカル重合法で容易に製造で

工程には水酸化ナトリウムを、アルキレンオキサイド付加工程には水酸化カリウムを用いることで、最終製品としてのポリマーポリオール中のアルカリ残存量を大幅に低減できるので特に好ましい。

本発明におけるけん化反応は、回分式、連続式いずれでもよく、エチレンと飽和カルボン酸のビニルエステル共重合体と脂肪族アルコールとアルカリ触媒の混合物を加熱することで達成できる。

このときけん化と共に飽和カルボン酸のアルキルエステルが副生するが、これは反応系外に除去しないと触媒効率が悪く、特にアルカリ触媒が塩になって触媒効果を低下させるので、脂肪族アルコールの蒸発条件で共に反応系外に留去させるのが効果的である。

けん化反応終了後は温度を上昇させて脂肪族アルコール、副生飽和カルボン酸のアルキルエステルを完全に系外に留去させることで、続くアルキレンオキサイド付加工程に障害のある脂肪族アルコールを完全に除去することができる。

このようにして得たエチレンと飽和カルボン酸

きるが、なかでも工業的に入手が容易であり最終生成物であるポリマーポリオールの特性が大きく示される数平均分子量1000～4000、酢酸ビニル含有量10～40重量%であるエチレン酢酸ビニル共重合体が好ましい。

本発明に用いる脂肪族アルコールは、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどが例示されるが、けん化反応速度及び反応後の蒸発回収性の面からメチルアルコールが特に好ましい。

本発明に用いるアルキレンオキサイドはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどが例示されるが、生成ポリマーポリオールの特性からはエチレンオキサイドが特に好ましい。

エチレンと飽和カルボン酸のビニルエステル共重合体をけん化し、続いてアルキレンオキサイドを付加するに際してアルカリ触媒が有効なことはよく知られており、アルカリ金属の水酸化物、アルコラートなどに代表されるが、本発明に用いるアルカリ触媒としては種々検討した結果、けん化

のビニルエステル共重合体に必要によりアルカリ触媒を追添加し、高温下アルキレンオキサイドを供給することでポリマーポリオールが製造される。

エチレンと飽和カルボン酸のビニルエステル共重合体のけん化率には特に制限はないが、最終製品のポリマーポリオールとしての特徴を得るには50～100%が好ましい。

アルキレンオキサイドの供給量にも特に制限はないが、最終製品のポリマーポリオールとしての特徴を得るにはエチレンと飽和カルボン酸のビニルエステル共重合体けん化物100重量部に対して20～1000重量部の付加が好ましい。

けん化反応とアルキレンオキサイド付加反応は、同一反応器中で続けて行うのが経済的であり、けん化反応物を容器から一旦取り出すと、作業性および効率性の上で大きな無駄となる。

けん化反応は脂肪族アルコールの大気圧、沸点付近で数時間程度混合することで、またアルキレンオキサイド付加反応は、数気圧のもと100～200℃程度で数時間混合しながら行えばよい。

本発明のけん化工程における、脂肪族アルコール、アルカリ触媒の仕込み量は、できるだけ少ないほうが経済的かつ残存アルカリ量の低下ができるので好ましいが、あまり少ないと反応速度が低下して十分けん化できなくなることがあるので、エチレン-飽和カルボン酸のビニルエステル-共重合体100重量部に対して脂肪族アルコールを20~1000重量部好ましくは100~500重量部、アルカリ触媒を0.01~2重量部好ましくは0.1~1重量部添加するのがよい。

けん化におけるアルカリ触媒の添加方法としては一括または分割して添加することができる。

アルキレンオキサイド付加工程において添加するアルカリ触媒の量もできるだけ少ないほうが経済的かつ残存アルカリ量の低下ができるので好ましいが、あまり少ないと反応速度が低下して十分に付加できなくなることがあるので、エチレンと飽和カルボン酸のビニルエステル共重合体けん化物100重量部に対して0.01~2重量%好ましくは0.1~1重量%の範囲で添加するのがよ

サイドが挿入された構造となり、アルキレンオキサイド投入量により数個から数十個のアルキレンオキサイド連鎖構造を示し、分子末端は水酸基を有することとなることから、重縮合系樹脂の原料、各種添加剤、改質助剤、バインダーなどとしての用途展開が可能である。

実施例

以下に本発明についての実施例を具体的に示し、また参考例、応用例についても示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

参考例

<エチレン-酢酸ビニル共重合体の製造>

高圧反応器により、エチレンと酢酸ビニルを重合開始剤のターシャリブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、分子量調整剤としてのプロパンの存在下、圧力1400kg/cm²、温度190℃で共重合して酢酸ビニル含有量31重量%、数平均分子量1800、軟化点30℃のエチレン-酢酸ビニル共重合体（以下EVAと記す）を得た。

実施例-1

くアルカリ触媒の添加方法としても一括または分割して添加できる。

以上に示した通り本発明は有機溶媒を用いることなく、熔融ポリマーをアルコールとアルカリ触媒の存在下副生物と過剰アルコールを除去しながら効率よくけん化してから、反応器から一旦取り出すことなく必要によりアルカリ触媒を追添加した後アルキレンオキサイドを付加させて極めて効率的経済的にかつ少ない残存アルカリ量におさえたいポリマーポリオールを製造することができるものである。

このようにして得られるポリマーポリオールは、エチレン-飽和カルボン酸のビニルエステル-共重合体のけん化の段階ではけん化率によって飽和カルボン酸のビニルエステルの一部もしくは全部がビニルアルコールの構造に変化し、完全けん化物はエチレン-ビニルアルコール共重合体としての構造となる。

また第2段階としてのアルキレンオキサイド付加物は、ビニルアルコール部分にアルキレンオキ

攪はん器と留出ライン、フィードラインをつけた容量1Lのステンレス製オートクレーブに、参考例に示したEVA100gとメチルアルコール200gと水酸化ナトリウム0.6gを入れて、留出ラインを開放しながら温度65℃で加熱攪はんして2時間反応させた。その後1時間かけて温度を140℃まで上昇させて揮発物を全量系外に追いだした。得られたけん化物の融点は85℃のワックス状で、けん化率は92%であった。

続いて水酸化カリウム0.17gを加え、温度を180℃に上げてからエチレンオキサイドを2kg/cm²の圧力まで入れた。エチレンオキサイドの付加反応による圧力降下を確認し、引き続きエチレンオキサイドを2kg/cm²の圧力に保つように間欠的に供給し、1時間かけて合計170g仕込んだ。圧力が0.5kg/cm²に低下したところで温度を100℃に下げて生成物を取り出した結果、250gのポリマーポリオールが得られ、その融点は52℃、水酸基価102mgKOH/gであった。

またアルカリ金属量を分析したところ、ナトリ

ウム1200ppm、カリウム300ppmであった。

実施例-2

攪はん器と留出ライン、フィードラインをつけた容量700Lのステンレス製オートクレーブに、参考例に示したEVA160kgとメチルアルコール320kgと水酸化ナトリウム0.96kgを入れて、留出ラインを開放しながら温度65℃で加熱攪はんして2時間反応させた。その後1時間かけて温度を142℃まで上昇させて揮発物を全量系外に追いだした。得られたけん化物の融点は83℃のワックス状で、けん化率は90%であった。

続いて水酸化カリウム0.27kgを加え、温度を180℃に上げてからエチレンオキシドを2kg/cm²の圧力まで入れた。エチレンオキシドの付加反応による圧力降下を確認し、引き続きエチレンオキシドを2kg/cm²の圧力に保つように間欠的に供給し、1時間かけて合計272kg仕込んだ。圧力が0.4kg/cm²に低下したとこ

ろで温度を100℃に下げて生成物を取り出した結果、408kgのポリマーポリオールが得られ、その融点は51℃、水酸基価110mgKOH/gであった。

またアルカリ金属量を分析したところ、ナトリウム1200ppm、カリウム300ppmであった。

実施例-3

実施例1に示した1Lのオートクレーブに、参考例に示したEVA100gとメチルアルコール100gと水酸化ナトリウム0.3gを入れて、フィードラインから水酸化ナトリウム0.3gを溶かしたメチルアルコール100gを2時間かけて供給しながら留出ラインを開放して温度65℃で2時間加熱攪はんした。その後1時間かけて温度を140℃まで上昇させて揮発物を全量系外に追いだし融点87℃のけん化物を得た。そのけん化率は94%であった。

続いて水酸化カリウム0.17gを加え、温度を180℃に上げてからエチレンオキシドを2

kg/cm²の圧力まで入れた。エチレンオキシドの付加反応による圧力降下を確認し、引き続きエチレンオキシドを2kg/cm²の圧力に保つように間欠的に供給し、1時間かけて合計170g仕込んだ。圧力が0.5kg/cm²に低下したところで温度を100℃に下げて生成物を取り出した結果、251gのポリマーポリオールが得られ、その融点は50℃、水酸基価105mgKOH/gであった。

またアルカリ金属量を分析したところ、ナトリウム1200ppm、カリウム300ppmであった。

実施例-4

実施例2に示した700Lのオートクレーブに、参考例に示したEVA100kgとメチルアルコール320kgと水酸化カリウム1.96kgを入れて、実施例2と同様に反応させた。得られたけん化物の融点は80℃のワックス状で、けん化率は88%であった。

次にアルカリを添加せずに実施例2と同様にエチレンオキシドを2kg/cm²の圧力で間欠供給し、

2時間かけて合計170kg仕込んで反応させた結果253kgのポリマーポリオールが得られ、その融点は38℃、水酸基価102mgKOH/gであった。またカリウム量を分析したところ、4000ppmであった。

実施例-5

実施例1に示したと同様に1Lのオートクレーブに、参考例に示したEVA100gとメチルアルコール200gと水酸化ナトリウム0.6gを入れて融点85℃、けん化率92%のけん化物を得た。

続いて180℃でエチレンオキシドを入れ付加反応を行ったが、3時間経過してもエチレンオキシドは48gしか導入できなかった。

実施例-6

実施例1に示したと同様に1Lのオートクレー

ブに、参考例に示したEVA100gとメチルアルコール200gと水酸化ナトリウム0.6gを入れて融点85℃、けん化率92%のけん化物を得た。

続いて水酸化ナトリウム0.3gを加え、エチレンオキサイドを入れ付加反応を行ったが、3時間経過してもエチレンオキサイドは64gしか導入できなかった。

生成物を取り出した結果、143gのポリマーポリオールが得られ、ナトリウム3500ppmを含んでいた。

応用例

<ポリエチレンシートの帯電防止性>

エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂（住友化学製エバテートH2020）100重量部に実施例2で製造したポリマーポリオール2重量部を加え、混練、加熱圧縮成形を経て厚さ0.5mmのシートとした。またポリマーポリオール無添加についても同様なシートを得た。

このシートの表面固有抵抗を温度23℃、湿度

50%で30時間保存後に高抵抗測定装置により測定した結果、ポリマーポリオール無添加シートは 10^{16} オーム以上であったのに対して添加シートは 10^{12} オームであり、帯電防止効果が認められた。

<ゴムのブルーム防止性>

エチレン-プロピレン-ジエン系ゴム（住友化学製エスブレン524）100重量部にカーボンブラック、プロセスオイル、酸化亜鉛、ステアリン酸、滑剤を各々100、30、5、1、3重量部入れて混練し、続いて加硫促進剤ソクシノールBZ、TT、TRA、DMを各々2、0.5、0.5、1.0重量部と、実施例2で製造したポリマーポリオール2重量部を加え、さらにいおう1重量部を加えて常法により加硫し、厚さ2mmのシートを得た。またポリマーポリオール無添加についても同様なシートを得た。

ほぼ同等の光沢感のあるこれらのシートを室温で1週間放置後、表面の光沢性を観察したところ、無添加品はほとんど光沢感が喪失したのに対して、

添加品は初期の光沢感を維持していた。

発明の効果

以上示したとおり、本発明は数平均分子量800～5000、飽和カルボン酸のビニルエステル含有量1～50重量%である、エチレン-飽和カルボン酸のビニルエステル共重合体の加熱熔融液体と脂肪族アルコールとの2相不均一系混合物をアルカリ触媒の存在下で、副生する飽和カルボン酸のアルキルエステルを反応系外に除去しながら部分的もしくは完全にけん化した後、残存する脂肪族アルコールを反応系外に除去し、続いて必要によりアルカリ触媒を追加添加してからアルキレンオキサイドを供給付加することによるポリマーポリオールの製法であり、けん化工程、アルキレンオキサイド付加工程を連続的に行うこと、けん化工程を加熱熔融液体と脂肪族アルコールとの2相不均一系で行うことおよび副生する飽和カルボン酸のアルキルエステルを反応系外に除去しながら行うこと、けん化工程、アルキレンオキサイド付加工程でのアルカリ触媒を最適化して反応性を

高めながら残存アルカリ量の少ないポリマーポリオールを得て合成樹脂原料、ブルーム防止剤、帯電防止剤、無滴剤、滑剤、加工性向上剤、高分子固体電解質、界面活性剤、ワックス改質剤、無機物バインダーなどとして応用するものであり、その工業的価値は高い。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第3区分
【発行日】平成6年(1994)5月10日

【公開番号】特開平3-227307
【公開日】平成3年(1991)10月8日
【年通号数】公開特許公報3-2274
【出願番号】特願平2-23427
【国際特許分類第5版】
C08F 8/12 MFR 7308-4J

手 続 補 正 書

平成5年 7月29日

特許庁長官 殿



1. 事件の表示

平成2年特許願第23427号

2. 発明の名称

ポリマーポリオール製の製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市中央区北浜四丁目5番33号

名 称 (209)住友化学工業株式会社

代表者 森 英雄

4. 代 理 人

住 所 大阪市中央区北浜四丁目5番33号

住友化学工業株式会社内

氏 名 弁護士(8587)諸 石 光 潤

TEL(03)230-3404



5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」および「発明の
詳細な説明」の各欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書の特許請求の範囲を別紙のとおり補正
する。
- (2) 明細書第5頁第13行の「得られたた」を「得
られた」と補正する。
- (3) 明細書第9頁第4行の「低減できので」を
「低減できるので」と補正する。

以 上



特許請求の範囲

- 1) 数平均分子量800～5000、飽和カルボン酸のビニルエステル含有量1～50重量%である、エチレンと飽和カルボン酸のビニルエステル共重合体の加熱熔融液体と脂肪族アルコールとの2相不均一系混合物をアルカリ触媒の存在下で、副生する飽和カルボン酸のアルキルエステルを反応系外に除去しながら部分的もしくは完全にけん化した後、温度を上昇させて、残存する脂肪族アルコールおよび副生する飽和カルボン酸のアルキルエステルを反応系外に除去し、続いて必要によりアルカリ触媒を追加添加してからアルキレンオキサイドを供給付加することによるポリマーポリオール製の法。
- 2) 飽和カルボン酸のビニルエステルが酢酸ビニルである特許請求の範囲第1項記載のポリマーポリオールの製法。
- 3) 脂肪族アルコールがメチルアルコールである特許請求の範囲第1項記載のポリマーポリオールの製法。

- 4) アルカリ触媒が水酸化ナトリウムおよび／または水酸化カリウムである特許請求の範囲第1項記載のポリマーポリオールの製法。
- 5) アルキレンオキサイドがエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドである特許請求の範囲第1項記載のポリマーポリオールの製法。
- 6) エチレン-酢酸ビニル共重合体が、数平均分子量1000～4000、酢酸ビニル含有量10～40重量%である特許請求の範囲第2項記載のポリマーポリオールの製法。